

en bois par une main courante en métal a rarement donné lieu à des réponses pleinement argumentées.

Partie IV - Croissance d'une stalactite de glace

Modèle conducto-convectif

Il y a souvent confusion entre l'expression de la variation d'enthalpie (variation d'une fonction d'état entre deux états voisins), l'expression du transfert thermique (qui était d'ailleurs pratiquement donnée dans l'énoncé) et la traduction du bilan enthalpique reliant ces deux grandeurs et permettant d'en déduire la vitesse de croissance radiale.

Effet de pointe

Certains candidats se sont étonnés de ne pas trouver dans l'énoncé l'expression du laplacien en coordonnées sphériques ; d'autres en ont donné une expression fautive. Ces candidats n'ont pas su exploiter l'invitation à montrer que le laplacien du potentiel électrostatique créé par une charge ponctuelle est nul en dehors de la singularité sur la charge.

La conductivité thermique obtenue n'est pas toujours de dimension physique correcte, ni même positive. Il est choquant de proposer une grandeur scalaire pour l'analogie thermique du champ électrique.

Partie V - Ondulations sur la surface des stalactites

Interprétation de l'instabilité

La conductivité thermique souffre des mêmes maux que celle qui était demandée en coordonnées sphériques. Le rôle modérateur de la tension superficielle n'a généralement pas été compris.

Période spatiale des ondulations

Quelques candidats ont su exploiter ces dernières questions très abordables pour obtenir une évaluation correcte de la période spatiale des ondulations. Notons qu'une période n'est pas toujours un temps et ne se mesure pas toujours en secondes ! L'énoncé parlant de période spatiale, la confusion est ici difficilement excusable.

Conclusion

La longueur du sujet permettait à un bon candidat d'aborder de façon significative une proportion importante du problème. De nombreux résultats étaient donnés, ce qui permettait d'éviter des blocages prématurés. Il en a résulté une impression de plus grande sérénité que les années précédentes, qui se traduit en particulier par une meilleure qualité de rédaction et de présentation.

Parmi les conseils que l'on peut donner aux futurs candidats,

- procéder à une lecture complète de l'énoncé ;
- rédiger de façon explicite (choix du système, loi physique mise en oeuvre) ;
- faire des schémas clairs et lisibles ;
- soumettre le résultat final à un contrôle d'homogénéité dimensionnelle (bien des erreurs sur les conductivités thermiques auraient été évitées) ;
- ne pas réduire les applications numériques à un simple calcul numérique : il faut également se soucier de l'unité, se limiter à un nombre raisonnable de chiffres significatifs et porter un jugement critique sur les ordres de grandeurs obtenus : trouver un grand nombre de Reynolds dans la question I.B.5. devrait susciter des remises en cause, soit du calcul, soit du modèle laminaire ;
- s'assurer d'une gestion rigoureuse des expressions vectorielles : une réponse du type « vecteur = scalaire » ne peut être considérée comme correcte ;
- ne pas falsifier un raisonnement ou un calcul pour parvenir à un résultat donné dans l'énoncé ; c'est courir le risque de placer le correcteur dans une attitude de suspicion portant sur l'ensemble de la copie ;

On retrouve quelques invariants par rapport aux sessions précédentes, qui sont autant de pistes pour améliorer significativement leurs performances.

Chimie

Présentation générale du sujet

Le sujet de cette année comportait deux parties indépendantes. La première consistait en une étude comparative des diagrammes carrés. Partant d'une analyse thermodynamique de quelques équilibres liquide-vapeur pour des mélanges binaires, le problème se poursuivait par l'exploitation cinétique des réactions de copolymérisation. La seconde partie à dominante organique traitait de la synthèse de l'indinavir, qui est un médicament anti VIH.

Les compétences évaluées sont :

- étudier quantitativement et qualitativement de divers résultats expérimentaux (le diagramme carré méthanol-propanone, l'influence de la température sur l'allure des diagrammes obtenus, l'allure de spectres RMN...);
- proposer des modèles théoriques et leur analyse critique (l'établissement de l'équation de Mayo-Lewis et son exploitation);
- déterminer des conditions expérimentales permettant l'obtention de matériaux répondant à un cahier des charges imposé (architecture et propriétés de copolymères; stéréochimie de réactifs et produits organiques);
- analyser la logique d'une synthèse organique dans le but d'atteindre une molécule-cible (l'indinavir) et la justification des choix effectués (ordre et nature des transformations);
- mettre au point d'un protocole opératoire (pour dédoubler un racémique) et l'analyse critique de procédés expérimentaux dans le choix des réactifs et des conditions requises (stéréosélectivité d'une transformation, température de travail, proportions utilisées...).

Analyse globale des résultats

La première partie du sujet a été moins bien traitée que la seconde où les candidats gagnent plus de 60 % de la totalité de leurs points. Ceci peut s'expliquer par deux raisons : d'abord nombre de candidats maîtrisent davantage la partie organique du programme; ensuite l'étude comparative des diagrammes carrés (thermodynamique des diagrammes binaires et cinétique des réactions de copolymérisation) nécessitait davantage de recul et de réflexion.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question.

Les candidats possèdent des connaissances solides : la loi de Raoult est donnée avec précision, les conditions opératoires des transformations organiques usuelles sont correctement précisées, les mécanismes sont justement formalisés.

En revanche, la rédaction n'est pas toujours suffisamment explicite (le calcul de variance n'est pas toujours suffisamment justifié, la règle de Hückel n'est pas appliquée rigoureusement) et la précision du vocabulaire employé parfois insuffisante (description d'une azéotropie bornée, principe expérimental du dédoublement d'un mélange racémique).

L'analyse critique des résultats n'est pas toujours menée : deux valeurs consécutives sont parfois contradictoires (le lien entre le nombre d'électrons délocalisés sur l'ensemble d'une structure et le nombre d'électron(s) apporté(s) par un atome par exemple); des affirmations sont incohérentes (intervention d'un intermédiaire de type alcoolate en milieu acide).

Les observations des contraintes imposées pour les transformations ne sont pas toujours prises en compte dans les modélisations moléculaires (l'écriture d'un mécanisme qui ne prend pas en compte l'acidité du milieu par exemple) ou dans l'analyse structurale des produits formés (la structure des intermédiaires réactionnels est parfois incohérente avec la stéréochimie des produits obtenus ou des substrats utilisés).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

Partie I - Diagrammes carrés et azéotropie

I.A – Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

Le lien entre le coefficient de volatilité relative et la loi de Van't Hoff (ou de Clapeyron) est rarement effectué.

Le calcul de la variance n'est pas toujours suffisamment explicite.

L'utilisation de la relation de Gibbs-Duhem pour démontrer le théorème de Gibbs-Konovalov est rarement aboutie.

La variation des diagrammes avec la température est souvent incomplète ou peu commentée.

I.B – Copolymérisation statistique

Les intérêts de la copolymérisation statistique quant à la structure et aux propriétés des matériaux obtenus sont rarement signalés.

L'exploitation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire pose souvent problème.

Le lien entre les rapports de réactivité et l'architecture du copolymère obtenu n'est pas toujours établi.

L'analyse des spectres RMN de macromolécules n'est pas bien conduite, même sur le plan qualitatif.

Partie II - Synthèse de l'indinavir

II.A – Stéréochimie de l'indinavir

Le dénombrement des centres stéréogènes et des stéréoisomères est parfois erroné.

II.B – Synthèse du synthon A

Les réactifs et les conditions opératoires de l'alkylation (méthylation ici) d'un cycle aromatique ne sont pas toujours indiquées avec la précision nécessaire.

L'analyse de la modification des structures (la modification du squelette carboné par exemple) n'est pas assez poussée.

II.C – Synthèse du synthon B

La détermination du nombre d'électrons délocalisés sur la pyridine est parfois incohérente avec le nombre d'électron(s) apporté(s)

par l'atome d'azote.

Le mécanisme de l'addition de l'eau de brome sur le cyclopentène doit refléter les contraintes stéréochimiques de la réaction.

Les conditions expérimentales des transformations (milieu acide par exemple) ne sont pas toujours prises en compte dans l'écriture des mécanismes réactionnels.

II.D – Synthèse du synthon C

Le nombre de stéréoisomères du tartrate de diéthyle est trop souvent erroné ou mal justifié.

La proposition de mécanisme dans la transformation du composé C tient rarement compte des contraintes stéréochimiques et en particulier la rétention de configuration.

II.E – Synthèse du synthon D

La comparaison de la nucléophilie des atomes d'azote n'est pas toujours menée avec la rigueur nécessaire ; la délocalisation avec le groupe C=O n'est par exemple pas toujours explicitée.

L'obtention conjointe de l'énantiomère du composé D n'est que trop peu souvent signalée.

II.F – Synthèse du synthon E

La règle de Hückel relative à l'aromaticité de l'indène n'est pas toujours appliquée judicieusement (il ne suffit pas par exemple d'indiquer que « huit électrons sont délocalisés » pour affirmer que le composé n'est pas aromatique).

La méthode de dédoublement d'un mélange racémique est rarement explicitée intégralement.

II.G – Synthèse de l'indinavir

L'utilisation de l'éther d'énol en milieu acide n'est pas comprise.

L'analyse stéréochimique de la réaction est souvent incomplète.

Conclusion

On peut se réjouir qu'un nombre important de candidats concourt au groupe Centrale-Supélec avec un degré de préparation très élevé et on apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

On peut encourager l'analyse critique des résultats qui sont établis et le discernement, dans l'application précise à un problème précis, des connaissances acquises pendant les deux années de préparation.

Langues

Allemand

Présentation du sujet

Version

Il s'agissait d'une version extraite du *Spiegel* et intitulée *Das evangelische Rom*, qui soulignait le souci de l'Église Protestante d'Allemagne de ne pas tomber dans l'oubli et de faire de Wittenberg, la ville où Luther prit pour la première fois parti contre l'Église Catholique, la Rome du protestantisme. Est-ce encore possible dans une ville où « la tradition s'est perdue » ? Le vocabulaire était varié sans être trop spécialisé et quelques structures typiquement allemandes permettaient de tester la perspicacité des candidats ; quelques connaissances de civilisation (les *Ossis*) étaient également nécessaires.

Contraction

Le texte *La fin de l'Enfant Roi*, extrait du Figaro Magazine soulignait le désarroi des parents « en matière d'éducation », un désarroi dû sans doute à l'évolution trop rapide de la société depuis 1968 et à la nécessité d'inventer de nouveaux modes d'éducation. Le thème classique ne devait pas dérouter les candidats, censés maîtriser un vocabulaire souvent rencontré dans la presse ; l'articulation très nette du texte devait évidemment apparaître dans la contraction, qui permettait également de tester la capacité à opérer un choix entre la problématique centrale et les exemples purement anecdotiques.

Analyse globale des résultats

L'épreuve a bien joué son rôle. Soulignons d'abord que les candidats ont affronté les difficultés avec honnêteté, même s'ils ne disposaient pas toujours des outils nécessaires ; les copies blanches ou qui ne traitaient que l'un des exercices ont pratiquement disparu.